

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

35
US 2004/0016260

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/38851 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **D06M 15/564**, C11D 3/37

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12938

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. November 2001 (08.11.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 56 183.7 13. November 2000 (13.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DETERING, Jürgen** [DE/DE]; Robert-Koch-Weg 5, 67117 Limburgerhof (DE). **NEUMANN, Peter** [DE/DE]; Poststrasse 28, 68309 Mannheim (DE). **BRUCHMANN, Bernd** [DE/DE]; Bahnhofstrasse 58, 67251 Freinsheim (DE).

(74) Anwalt: **ISENBRUCK, Günter**; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/38851 A1
(54) Title: HIGHLY BRANCHED POLYMERS FOR THE ANTI-CREASE DRESSING OF CELLULOSE CONTAINING TEXTILES

(54) Bezeichnung: HOCHVERZWEIGTE POLYMERE ZUR ANTIKNITTERAUSRÜSTUNG VON CELLULOSEHALTIGEN TEXTILIEŃ

(57) Abstract: The invention relates to a method for the anti-crease dressing of cellulose-containing textiles, by means of treatment with a dressing agent and drying of the treated textile, whereby said dressing agent comprises one or several highly-branched polymers in dissolved or dispersed form.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien durch Behandeln mit einem Ausrüstungsmittel und Trocknen der behandelten Textilien, wobei das Ausrüstungsmittel eines oder mehrere hochverzweigte Polymere in gelöster oder dispergierter Form enthält.

5 Hochverzweigte Polymere zur Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien

10 Die Erfindung betrifft Verfahren zur Antiknitterausrüstung cellulosehaltiger Textilien, Ausrüstungsmittel zur Antiknitterausrüstung, die hochverzweigte Polymere enthalten, die Verwendung der Ausrüstungsmittel und der hochverzweigten Polymere, sowie Textilbehandlungsmittel, feste und flüssige Waschmittelformulierungen und Wäschepflege-spülmittel, die hochverzweigte Polymere enthalten.

15 Cellulosehaltige Textilien werden beispielsweise durch Behandlung mit Kondensationsprodukten aus Harnstoff, Glyoxal und Formaldehyd pflegeleicht ausgerüstet. Die Ausrüstung erfolgt dabei während der Herstellung der Textilmaterialien. Bei der Ausrüstung verwendet man häufig weitere Zusätze wie weichmachende Verbindungen. Die so veredelten Textilien besitzen gegenüber den unbehandelten Cellulosetextilien nach 20 dem Waschprozess den Vorteil, dass sie weniger Knitter und Falten aufweisen, leichter zu bügeln und weicher und glatter sind.

25 Aus der WO 92/01773 ist der Einsatz von mikroemulgierten Aminosiloxanen in Weichspülern zur Reduzierung der Knitter- und Faltenbildung während des Waschprozesses (Knitterarmausrüstung) bekannt. Gleichzeitig soll durch die Verwendung der Aminosiloxane das Bügeln erleichtert werden.

30 Aus der WO 98/4772 ist ein Verfahren zur Vorbehandlung von textilen Materialien bekannt, wobei man eine Mischung aus einer Polycarbonsäure und einem kationischen Weichmacher auf die textilen Materialien aufbringt. Man erreicht damit einen Knitterschutz.

35 Aus der EP-A 0 300 525 sind Weichspüler auf Basis von vernetzbaren aminofunktionalisierten Siliconen bekannt, die einen Knitterschutz bzw. einen Bügel-leichteffekt für die damit behandelten Textilien bewirken.

Aus der WO 99/55953 sind Formulierungen bekannt, die einen Antiknittereffekt bei den behandelten Textilien bewirken. Die Formulierungen bestehen aus Gleitmitteln, Polymeren, die für Dimensions- und Formstabilität der Textilien sorgen, Lithiumsalzen und optional weiteren Inhaltsstoffen wie Weichmachern, ionischen und nichtionischen Tensiden, geruchsbindenden Substanzen und Bakteriziden. Das Aufbringen der Formulierung auf das Textilgut erfolgt vorzugsweise durch Sprühen.

EP-A 0 978 556 beschreibt ein Gemisch aus einem Weichmacher und einer Vernetzerkomponente mit kationischen Eigenschaften als Mittel zur Ausstattung von Textilien mit einem Knitter- und Faltenschutz, sowie ein Verfahren zur Antiknitterausrüstung von Textilien.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein weiteres Verfahren zur Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien sowie weitere Ausrüstungsmittel zur Antiknitterausrüstung solcher Textilien bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien durch Behandeln der Textilien mit einem Ausrüstungsmittel und Trocknen der behandelten Textilien, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausrüstungsmittel eines oder mehrere hochverzweigte Polymere in gelöster oder dispergierter Form enthält.

Gelöst wird die Aufgabe auch durch ein Ausrüstungsmittel zur Antiknitterausrüstung cellulosehaltiger Textilien, das diese hochverzweigten Polymere enthält.

Hochverzweigte Polymere sind an sich bekannt. Dendrimere, Arborole, Starburst Polymere und hyperverzweigte Polymere sind Bezeichnungen für polymere Strukturen, die sich durch eine verzweigte Struktur und eine hohe Funktionalität auszeichnen.

Bei Dendrimeren handelt es sich um molekular und strukturell einheitliche Makromoleküle mit einem hoch symmetrischen Aufbau. Sie werden in vielstufigen Synthesen aufgebaut und sind dementsprechend sehr teuer.

Im Gegensatz dazu sind hyperverzweigte Polymere sowohl molekular als auch strukturell uneinheitlich. Sie weisen Äste unterschiedlicher Länge und Verzweigung auf. Die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polymere sind bevorzugt solche hyperverzweigten Polymere im engeren Sinn. Es können aber auch strukturell und

molekular einheitliche dendrimere Polymere eingesetzt werden. Der Begriff "hochverzweigte Polymere" im Sinne dieser Erfindung umfasst daher hyperverzweigte und dendrimere Polymere.

- 5 Die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polymere können insbesondere aus so genannten AB_x -Monomeren hergestellt werden. Diese weisen zwei verschiedene funktionelle Gruppen A und B auf, die unter Bildung einer Verknüpfung miteinander reagieren können. Die funktionelle Gruppe A ist dabei nur einmal pro Molekül enthalten und die funktionelle Gruppe B zweifach oder mehrfach. Durch die Reaktion der AB_x -Monomere miteinander entstehen unvernetzte Polymere mit regelmäßig angeordneten Verzweigungstellen. Die Polymere weisen an den Kettenenden fast ausschließlich B-Gruppen auf. Nähere Einzelheiten sind beispielsweise in J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555 – 579 (1997) beschrieben.
- 10
- 15 Funktionelle Gruppen aufweisende hochverzweigte Polymere können in prinzipiell bekannter Art und Weise unter Verwendung von AB_x -, bevorzugt AB_2 -Monomeren synthetisiert werden. Die AB_2 -Monomere können dabei vollständig in Form von Verzweigungen eingebaut sein, sie können als terminale Gruppen eingebaut sein, also noch zwei freie B-Gruppen aufweisen, oder sie können als lineare Gruppen mit einer freien B-Gruppe eingebaut sein. Die erhaltenen hochverzweigten Polymere weisen je nach dem Polymerisationsgrad eine mehr oder weniger große Anzahl von B-Gruppen, entweder terminal oder als Seitengruppen auf. Weitere Angaben zu hyperverzweigten Polymeren und deren Synthese sind beispielsweise in J.M.S. – Rev. Macromol. Chem. Phys., C37(3), 555 – 579 (1997) und der dort zitierten Literatur zu finden.
- 20
- 25 Die Auswahl von hochverzweigten Polymeren zur Anwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Antiknitterausrüstung ist prinzipiell nicht auf eine bestimmte Polymerklasse beschränkt. In Frage kommen hochverzweigte Polyester, hochverzweigte Polyether, hochverzweigte Polyurethane, hochverzweigte Polyharnstoffurethane, hochverzweigte Polyamine, hochverzweigte Polyamide, hochverzweigte Polysiloxane, hochverzweigte Carbosilane, hochverzweigte Polyetheramide sowie hochverzweigte Polyesteramide. Als besonders geeignet haben sich aber hochverzweigte Polyurethane, hochverzweigte Polyester, hochverzweigte Polyether, hochverzweigte Polyesteramide und hochverzweigte Polyamine erwiesen. Unter den hochverzweigten Polyaminen sind speziell die hochverzweigten Polyethylenimine zu nennen. Ganz besonders bevorzugt sind hochverzweigte Polyurethane.
- 30
- 35

Hochverzweigte Polymere lassen sich beispielsweise wie folgt herstellen:

- hochverzweigte Polyurethane nach WO 97/02304 oder nach DE 199 04 444
- hochverzweigte Polyester nach SE 468771 oder nach SE 503342
- 5 - hochverzweigte Polyether nach DE 199 47 631
- hochverzweigte Polyesteramide nach WO 99/16810
- hochverzweigte Polyamine nach WO 93/14147

Durch Polymerisation von AB_2 -Molekülen erhaltene hochverzweigte und hochfunktionelle Polymere können prinzipiell als solche in den erfindungsgemäßen Ausrüstungsmitteln eingesetzt werden, vorausgesetzt, die im Zuge der jeweiligen Ausführungsform der Synthese erhaltenen funktionellen Gruppen sind für die Anwendung der Polymere in gelöster oder dispergierter Form geeignet.

15 Die ursprünglich vorhandenen B-Gruppen können aber auch durch polymeranaloge Umsetzung mit dazu geeigneten Verbindungen umfunktionalisiert werden.

Beispiele für geeignete funktionelle Gruppen, die mittels geeigneter Reaktionspartner eingeführt werden können, umfassen insbesondere saure oder basische, H-Atome aufweisende Gruppen sowie deren Derivate wie -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH₂, -OH, -SH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺, -SO₃H, -SO₃R, -NHCOOR, -NHCONH₂, -NHCONHR oder deren Salze. Bei den Resten R handelt es sich im Regelfall um geradkettige oder verzweigte Alkylreste, die auch noch weiter substituiert sein können, beispielsweise um C₁ – C₈-Alkylreste. Es können aber auch andere funktionelle Gruppen wie beispielsweise -CN oder -OR eingeführt werden.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polymere eine oder mehrere funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus. -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH₂, -OH, -SH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺, -SO₃H, -SO₃R, -NHCOOR, -NHCONH₂, -NHCONHR oder deren Salze auf.

30 Zur Umfunktionalisierung eingesetzte Verbindungen können einerseits die gewünschte funktionelle Gruppe sowie eine zweite Gruppe, die mit den B-Gruppen des als Ausgangsmaterial eingesetzten hochverzweigten Polymers unter Bildung einer Bindung zur Reaktion befähigt ist, umfassen. Ein Beispiel ist die Umsetzung einer Isocyanat-Gruppe mit einer Hydroxycarbonsäure.

Es können aber auch monofunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, mit denen vorhandene Gruppen lediglich modifiziert werden. Beispielsweise können Alkylhalogenide zur Quarternisierung vorhandener Aminogruppen eingesetzt werden.

5 Die Umfunktionalisierung der hyperverzweigten Polymere kann vorteilhaft unmittelbar im Anschluss an die Polymerisationsreaktion oder in einer separaten Reaktion erfolgen.

Funktionelle Gruppen, die über ausreichend acide H-Atome verfügen, können durch Behandlung mit geeigneten Basen in die entsprechenden Salze übergeführt werden.

10 Analog lassen sich basische Gruppen mit geeigneten Säuren in die entsprechenden Salze überführen. Dadurch lassen sich wasserlösliche hochverzweigte Polymere erhalten.

15 Es können auch hochverzweigte Polymere erzeugt werden, die verschiedenartige Funktionalitäten aufweisen. Dies kann beispielsweise durch Umsetzung mit einem Gemisch verschiedener Verbindungen zur Umfunktionalisierung erfolgen, oder auch dadurch, dass man nur einen Teil der ursprünglich vorhandenen funktionellen Gruppen umsetzt.

20 Polymerisationsgrad, Molmasse sowie Art und Anzahl funktioneller Gruppen können vom Fachmann je nach der vorgesehenen Anwendung gewählt werden.

Besonders bevorzugte funktionelle Gruppen sind -COOH, -CONH₂, -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺ und -SO₃H und deren Salze.

25 In einer speziellen Ausführungsform weisen die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polymere eine oder mehrere funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -COOH, -OH, -SO₃H und deren Salzen, auf.

30 In einer weiteren speziellen Ausführungsform weisen die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polymere eine oder mehrere funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺ und deren Salzen, auf.

35 Die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polymere weisen im Mittel mindestens 4 funktionelle Gruppen pro Molekül auf. Die Zahl der funktionellen Gruppen ist prinzipiell nicht nach oben beschränkt. Allerdings weisen Produkte mit einer zu hohen Anzahl von funktionellen Gruppen häufig unerwünschte Eigenschaften auf, wie beispielsweise schlechte Löslichkeit oder eine sehr hohe Viskosität. Daher weisen die

erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polymere vorzugsweise im Mittel nicht mehr als 200 funktionelle Gruppen auf. Bevorzugt weisen die hochverzweigten Polymere im Mittel 4 bis 150 und besonders bevorzugt 4 bis 100 funktionelle Gruppen auf.

5 Die Molmassen der erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polymere richten sich nach der jeweiligen Polymerklasse und werden vom Fachmann entsprechend ausgewählt. Bewährt haben sich aber Produkte mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 1000 bis 20 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 100 000 g/mol.

10 Bevorzugte hochverzweigte Polymere, die in den erfindungsgemäßen Ausrüstungsmitteln eingesetzt werden, sind hochverzweigte Polyurethane.

Der Begriff „Polyurethane“ im Sinne dieser Erfindung umfasst über das übliche Verständnis hinaus Polymere, die durch Umsetzung von Di- oder Polyisocyanaten mit 15 Verbindungen mit aktivem Wasserstoff erhalten werden können, und die durch Urethan- aber auch beispielsweise durch Harnstoff-, Allophanat-, Biuret-, Carbodiimid-, Amid-, Uretonimin-, Uretdion-, Isocyanurat- oder Oxazolidon-Strukturen verknüpft sein können.

20 Zur Synthese der erfindungsgemäß eingesetzten hyperverzweigten Polyurethane werden bevorzugt AB_x -Monomere eingesetzt, die sowohl Isocyanat-Gruppen als auch Gruppen, die mit Isocyanat-Gruppen unter Bildung einer Verknüpfung reagieren können, aufweisen. x ist eine natürliche Zahl zwischen 2 und 8, bevorzugt 2 oder 3. Entweder handelt es sich bei A um eine Isocyanat-Gruppe und bei B um mit dieser reaktive Gruppen, oder es liegt der umgekehrte Fall vor.

25 Bei den mit den Isocyanat-Gruppen reaktiven Gruppen handelt es sich bevorzugt um OH-, NH_2 -, NHR - oder SH -Gruppen.

30 Die AB_x -Monomere sind in bekannter Art und Weise herstellbar. AB_x -Monomere können beispielsweise nach der in WO 97/02304 beschriebenen Methode unter Anwendung von Schutzgruppentechniken synthetisiert werden. Beispielhaft sei diese Technik an der Herstellung eines AB_2 -Monomers aus 2,4-Toluylendiisocyanat (TDI) und Trimethylolpropan erläutert. Zunächst wird eine der Isocyanat-Gruppen des TDI in bekannter Art und Weise verkappt, beispielsweise durch Umsetzung mit einem Oxim. Die verbleibende freie NCO-Gruppe wird mit Trimethylolpropan umgesetzt, wobei nur eine 35 der drei OH-Gruppen mit der Isocyanat-Gruppe reagiert, während zwei OH-Gruppen über

Acetalisierung blockiert sind. Nach Abspalten der Schutzgruppe wird ein Molekül mit einer Isocyanat-Gruppe und 2 OH-Gruppen erhalten.

Besonders vorteilhaft können die AB_x -Moleküle nach der in der DE-A 199 04 444 beschriebenen Methode synthetisiert werden, bei der keine Schutzgruppen erforderlich sind. Bei dieser Methode werden Di- oder Polyisocyanate eingesetzt und mit Verbindungen, die mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen, umgesetzt. Zumindest einer der Reaktionspartner weist dabei Gruppen mit gegenüber dem anderen Reaktionspartner unterschiedlicher Reaktivität auf. Bevorzugt weisen beide Reaktionspartner Gruppen mit gegenüber dem anderen Reaktionspartner unterschiedlicher Reaktivität auf. Die Reaktionsbedingungen werden so gewählt, dass nur bestimmte reaktive Gruppen miteinander reagieren können.

Als Di- und Polyisocyanate kommen die aus dem Stand der Technik bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Isocyanate in Frage. Bevorzugte Di- oder Polyisocyanate sind 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, die Mischungen aus monomeren Diphenylmethandiisocyanaten und oligomeren Diphenylmethandiisocyanaten (Polymer-MDI), Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(cyclohexyl)-diisocyanat, Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat, Dodecyldiisocyanat, Lysinalkylesterdiisocyanat, wobei Alkyl für C_1 - bis C_{10} -Alkyl steht, 2,2,4- oder 2,4,4-Trimethyl-1,6-hexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan oder 4-Isocyanatomethyl-1,8-octamethylendiisocyanat.

Besonders bevorzugt sind Di- oder Polyisocyanate mit NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität, wie 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI), Triisocyanatotoluol, Isophorondiisocyanat (IPDI), 2-Butyl-2-ethylpentamethylendiisocyanat, 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat, 3(4)-Isocyanatomethyl-1-methylcyclohexylisocyanat, 1,4-Diisocyanato-4-methylpentan, 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat und 4-Methylcyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI). Weiterhin sind Isocyanate (b) besonders bevorzugt, deren NCO-Gruppen zunächst gleich reaktiv sind, bei denen sich jedoch durch Erstaddition eines Alkohols oder Amins an eine NCO-Gruppe ein Reaktivitätsabfall bei der zweiten NCO-Gruppe induzieren lässt. Beispiele dafür sind Isocyanate, deren NCO-Gruppen über ein delokalisiertes Elektronensystem gekoppelt sind, z. B. 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, Diphenyldiisocyanat, Tolidindiisocyanat oder 2,6-Toluylendiisocyanat.

Weiterhin können beispielsweise Oligo- oder Polyisocyanate verwendet werden, die sich aus den genannten Di- oder Polyisocyanaten oder deren Mischungen durch Verknüpfung mittels Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretdion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazintrion- oder Iminooxadiazindion-Strukturen 5 herstellen lassen.

Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen werden vorzugsweise di-, tri- oder tetrafunktionelle Verbindungen eingesetzt, deren funktionelle Gruppen gegenüber NCO-Gruppen eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Bevorzugt 10 sind Verbindungen mit mindestens einer primären und mindestens einer sekundären Hydroxylgruppe, mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Mercaptogruppe, besonders bevorzugt mit mindestens einer Hydroxylgruppe und mindestens einer Aminogruppe im Molekül, insbesondere Aminoalkohole, Aminodiole und Aminotriole, da die Reaktivität der Aminogruppe gegenüber der Hydroxylgruppe bei der Umsetzung mit 15 Isocyanat deutlich höher ist.

Beispiele für die genannten Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanaten reaktiven Gruppen sind Propylenglykol, Glycerin, Mercaptoethanol, Ethanolamin, N-Methylethanolamin, Diethanolamin, Ethanolpropanolamin, Dipropanolamin, Diisopropanolamin, 20 2-Amino-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol oder Tris(hydroxymethyl)-aminomethan. Weiterhin sind auch Mischungen der genannten Verbindungen einsetzbar.

Die Herstellung eines AB_2 -Moleküls sei beispielhaft für den Fall eines Diisocyanates mit einem Aminodiol erläutert. Hierbei wird zunächst ein Mol eines Diisocyanats mit einem 25 Mol eines Aminodiols bei niedrigen Temperaturen, vorzugsweise im Bereich zwischen –10 bis 30 °C, umgesetzt. In diesem Temperaturbereich erfolgt eine praktisch vollständige Unterdrückung der Urethanbildungsreaktion und die reaktiveren NCO-Gruppen des Isocyanates reagieren ausschließlich mit der Aminogruppe des Aminodiols. Das gebildete AB_x -Molekül weist eine freie NCO-Gruppe sowie zwei freie OH-Gruppen auf und kann 30 zur Synthese eines hochverzweigten Polyurethans eingesetzt werden.

Durch Erwärmung und/oder Katalysatorzugabe kann dieses AB_2 -Molekül intermolekular 35 zu einem hochverzweigten Polyurethan reagieren. Die Synthese des hochverzweigten Polyurethans kann vorteilhaft ohne vorherige Isolierung des AB_x -Moleküls in einem weiteren Reaktionsschritt bei erhöhter Temperatur erfolgen, vorzugsweise im Bereich zwischen 30 und 80 °C. Bei Verwendung des geschilderten AB_2 -Moleküls mit zwei OH-Gruppen und einer NCO-Gruppe entsteht ein hochverzweigtes Polymer, welches pro

Molekül eine freie NCO-Gruppe sowie – je nach Polymerisationsgrad - eine mehr oder weniger große Zahl von OH-Gruppen aufweist. Die Reaktion kann bis zu hohen Umsätzen durchgeführt werden, wodurch sehr hochmolekulare Strukturen erhalten werden. Sie kann aber auch beispielsweise durch Zugabe geeigneter monofunktioneller Verbindungen oder durch Zugabe einer der Ausgangsverbindungen zur Herstellung des AB₂-Moleküls beim Erreichen des gewünschten Molekulargewichtes abgebrochen werden. Je nach der zum Abbruch verwendeten Ausgangsverbindung entstehen entweder vollständig NCO-terminierte oder vollständig OH-terminierte Moleküle.

10 Alternativ kann beispielsweise auch ein AB₂-Molekül aus einem Mol Glycerin und 2 mol 2,4-TDI hergestellt werden. Bei tiefer Temperatur reagieren vorzugsweise die primären Alkoholgruppen sowie die Isocyanat-Gruppe in 4-Stellung und es wird ein Addukt gebildet, welches eine OH-Gruppe und zwei Isocyanat-Gruppen aufweist, welches wie geschildert bei höheren Temperaturen zu einem hochverzweigten Polyurethan umgesetzt 15 werden kann. Es entsteht zunächst ein hochverzweigtes Polymer, welches eine freie OH-Gruppe sowie – je nach Polymerisationsgrad - eine mehr oder weniger große Zahl von NCO-Gruppen aufweist.

20 Die Herstellung der hochverzweigten Polyurethane kann prinzipiell ohne Lösungsmittel, bevorzugt aber in Lösung erfolgen. Als Lösungsmittel prinzipiell geeignet sind alle bei der Umsetzungstemperatur flüssigen und gegenüber den Monomeren und Polymeren inerten Verbindungen geeignet.

25 Andere Produkte sind durch weitere Synthesevarianten zugänglich. AB₃-Moleküle lassen sich beispielsweise durch Reaktion von Diisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens 4 gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen erhalten. Beispielhaft sei die Umsetzung von 2,4-Toluylendiisocyanat mit Tris(hydroxymethyl)aminomethan genannt.

30 Zum Abbruch der Polymerisation können auch polyfunktionelle Verbindungen eingesetzt werden, die mit den jeweiligen A-Gruppen reagieren können. Auf diese Art und Weise können mehrere kleine hochverzweigte Moleküle zu einem großen hochverzweigten Molekül verknüpft werden.

35 Hochverzweigte Polymere mit kettenverlängerten Ästen lassen sich beispielsweise erhalten, indem zur Polymerisationsreaktion neben den AB_x-Molekülen zusätzlich im molaren Verhältnis 1:1 ein Diisocyanat und eine Verbindung, die zwei mit Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweist, eingesetzt werden. Diese zusätzlichen AA-

bzw. BB-Verbindungen können auch noch über weitere funktionelle Gruppen verfügen, die aber unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht reaktiv gegenüber den A- oder B-Gruppen sein dürfen. Auf diese Art und Weise können weitere Funktionalitäten in das hyperverzweigte Polymer eingebracht werden.

5

Weitere Synthesevarianten für hochverzweigte Polyurethane finden sich in den Anmeldungen mit den Aktenzeichen DE 100 13 187.5 und DE 100 30 869.4.

Die erhaltenen hochverzweigten und hochfunktionellen Polyurethane können bereits als 10 solche in den erfindungsgemäßen Ausrüstungsmitteln eingesetzt werden, vorausgesetzt, die im Zuge der Synthese erhaltenen funktionellen Gruppen sind für die Anwendung der Polyurethane in gelöster oder dispergierter Form geeignet.

15 Die funktionellen Gruppen können aber auch, wie oben beschrieben, hydrophobiert, hydrophiliert oder umfunktionalisiert werden. Auf diese Art und Weise werden für den Einsatz als Lösung oder wässrige Dispersion besonders geeignete hochverzweigte Polyurethane zugänglich. Zur Umfunktionalisierung eignen sich aufgrund ihrer Reaktivität ganz besonders solche hochverzweigten Polyurethane, die Isocyanat-Gruppen aufweisen. Es können auch OH- oder NH₂-terminierte Polyurethane mittels geeigneter 20 Reaktionspartner umfunktionalisiert werden.

25 Bevorzugte Gruppen, die in die hochverzweigten Polyurethane eingeführt werden, sind -COOH, -CONH₂, -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺, -SO₃H und deren Salze. Speziell bevorzugt sind -NH₂, -NHR, -NR₂, und -NR₃⁺ gemäß einer Ausführungsform der Erfindung und -COOH, -OH und -SO₃H gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung.

30 Gruppen, die über ausreichend acide H-Atome verfügen, können durch Behandlung mit geeigneten Basen in die entsprechenden Salze überführt werden. Analog lassen sich basische Gruppen mit geeigneten Säuren in die entsprechenden Salze überführen. Dadurch lassen sich wasserlösliche hochverzweigte Polyurethane erhalten.

35 Durch Umsetzung NCO-terminierter Produkte mit Alkanolen und Alkylaminen, insbesondere Alkanolen und Alkylaminen mit C₈-C₄₀-Alkylresten lassen sich hydrophobierte Produkte erhalten.

Hydrophilierte, aber nicht ionische Produkte lassen sich durch Reaktion NCO-terminierter Polymere mit Polyetheralkoholen, wie beispielsweise Di-, Tri- oder Tetra- oder Polyethylenglykol erhalten.

- 5 Säuregruppen lassen sich beispielsweise durch Umsetzung mit Hydroxycarbonsäuren, Hydroxysulfonsäuren oder Aminosäuren einführen. Als Beispiele geeigneter Reaktionspartner seien 2-Hydroxyessigsäure, 4-Hydroxybenzoësäure, 12-Hydroxydodecansäure, 2-Hydroxyethansulfonsäure, Glycin oder Alanin genannt.
- 10 Durch Umsetzung mit Acrylatgruppen umfassenden Verbindungen wie Acrylatgruppen umfassenden Alkoholen wie 2-Hydroxyethylacrylat oder 2-Hydroxyethylmethacrylat lassen sich hochverzweigte Polyurethane erhalten, die polymerisierbare olefinische Gruppen aufweisen.
- 15 Oxidativ trocknende hochverzweigte Polyurethane können erhalten werden, indem man zunächst einfach oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren, insbesondere C₈-C₄₀-Fettsäuren mit einem aliphatischen Alkohol mit mindestens zwei OH-Gruppen umsetzt, wobei mindestens eine OH-Gruppe nicht verestert werden darf. Beispielsweise können Linolsäure, Linolensäure oder Elaeostearinsäure umgesetzt werden. Der erhaltene Fettsäureester, der noch OH-Gruppen aufweist, wird dann mit den NCO-Gruppen umgesetzt.
- 20

Es können auch hochverzweigte Polyurethane erzeugt werden, die verschiedenartige Funktionalitäten aufweisen. Dies kann beispielsweise durch Umsetzung mit einem Gemisch verschiedener Verbindungen erfolgen, oder auch dadurch, dass man nur einen Teil der ursprünglich vorhandenen funktionellen Gruppen, beispielsweise nur einen Teil der OH- und/oder NCO-Gruppen, umsetzt.

- 30 Weiterhin kann man auch eine oder mehrere funktionelle Gruppen des hochverzweigten Moleküls mit faseraffinen Reagenzien, zum Beispiel mit Polyaminen, wie Polyethylenimin oder Polyvinylamin, umsetzen. Man erhält dadurch ein hochverzweigtes Polymer, das einen faseraffinen Molekülteil als Ankergruppe für die Faser besitzt.

- 35 Die Umfunktionalisierung des hochverzweigten Polyurethans kann vorteilhaft unmittelbar im Anschluss an die Polymerisationsreaktion erfolgen, ohne dass das NCO-terminierte Polyurethan vorher isoliert wird. Die Funktionalisierung kann aber auch in einer separaten Reaktion erfolgen.

Die erfindungsgemäß eingesetzten hochverzweigten Polyurethane weisen in der Regel im Mittel mindestens 4 und nicht mehr als 200 funktionelle Gruppen auf. Bevorzugt weisen die hochverzweigten Polyurethane 4 bis 150 und besonders bevorzugt 4 bis 100 funktionelle Gruppen auf. Bevorzugt eingesetzte hochverzweigten Polyurethane weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht M_w von 1000 bis 200 000 g/mol, bevorzugt 1000 bis 100 000 g/mol, auf.

Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung von hochverzweigten Polymeren, insbesondere von hochverzweigten Polyurethanen, in Ausrüstungsmitteln zur Antiknitterausstattung von cellulosehaltigen Textilien. Ausrüstungsmittel sind beliebige flüssige Formulierungen, die das hochverzweigte Polymer, insbesondere das hochverzweigte Polyurethan, zur Applikation auf das Textilgut in gelöster oder dispergierter Form enthalten. Die erfindungsgemäßen Ausrüstungsmittel können beispielsweise als Ausrüstungsmittel im engeren Sinne bei der Herstellung der Textilien oder in Form einer wässrigen Waschflotte oder als flüssiges Textilbehandlungsmittel vorliegen. Als Lösemittel eignen sich z.B. Wasser, Alkohole wie Methanol, Ethanol und Propanol, THF oder deren Mischungen. So ist es beispielsweise möglich, im Zusammenhang mit der Textilherstellung die Textilien mit dem Ausrüstungsmittel zu behandeln. Textilien, die noch nicht oder nur unzureichend mit Ausrüstungsmittel behandelt worden sind, können beispielsweise im Heimbereich vor oder nach dem Waschen, beispielsweise beim Bügeln, mit einem Textilbehandlungsmittel, das die hochverzweigten Polymere enthält, behandelt werden. Es ist aber auch möglich, die Textilien im Hauptwaschgang oder nach dem Hauptwaschgang im Pflege- oder Weichspülgang der Waschmaschine mit hochverzweigten Polymeren zu behandeln.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung der hochverzweigten Polymere, insbesondere der hochverzweigten Polyurethane, bei der Herstellung der Textilien, bei der Behandlung der Textilien vor und nach dem Waschen, im Textilwäsche-Hauptwaschgang, im Textilwäsche-Weichspülgang und beim Bügeln. Hierfür benötigt man jeweils unterschiedliche Formulierungen.

Bei der Behandlung vor oder nach der Textilwäsche kann ein Textilbehandlungsmittel als Ausrüstungsmittel eingesetzt werden, das außer einem hochverzweigten Polymer in gelöster oder dispergierter Form ein oberflächenaktives Mittel enthält. Bei dieser Behandlung werden die cellulosehaltigen Textilien beispielsweise mit den hochverzweigten Polymeren besprüht, wobei die Auftragsmenge im allgemeinen 0,01 bis

10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 7, besonders bevorzugt 0,3 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Textilguts, betragen kann. Das Ausrüstungsmittel kann aber auch dadurch auf das Textilgut appliziert werden, indem man die Textilien in ein Bad taucht, das im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des trockenen Textilguts, eines hochverzweigten Polymers gelöst oder dispergiert enthält. Das Textilgut wird entweder nur kurzzeitig in das Bad getaucht oder kann auch darin für einen Zeitraum von beispielsweise 1 bis 30 Min. verweilen.

10 Die cellulosehaltigen Textilien, die mit dem Ausrüstungsmittel entweder durch Sprühen oder durch Tauchen behandelt worden sind, werden gegebenenfalls abgedrückt und getrocknet. Das Trocknen kann hierbei an der Luft erfolgen oder auch in einem Trockner oder auch dadurch, dass man das behandelte Textilgut heiß bügelt. Durch das Trocknen wird das Ausrüstungsmittel auf dem Textilgut fixiert. Die hierfür jeweils günstigsten Bedingungen können leicht mit Hilfe von Versuchen bestimmt werden. Die Temperatur beim Trocknen, einschließlich des Bügels, beträgt im allgemeinen 40 bis 150 °C vorzugsweise 60 bis 110 °C. Für das Bügeln eignet sich insbesondere das Baumwollprogramm des Bügeleisens. Die Textilien, die nach dem oben beschriebenen Verfahren mit den hochverzweigten Polymeren in gelöster oder dispergierter Form behandelt worden sind, weisen einen ausgezeichneten Knitter- und Faltenschutz auf, der über mehrere Wäschchen bestehen bleibt. Ein Bügeln der Textilien ist häufig nicht mehr erforderlich. Die so behandelten Textilien besitzen zusätzlich einen Faser- und Farbschutz.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Textilbehandlungsmittel, enthaltend

25 a) 0,1 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew.-% mindestens eines hochverzweigten Polymeren, insbesondere mindestens eines hochverzweigten Polyurethans,

30 b) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,

c) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer und/oder nichtionischer Tenside,

35 d) 0 bis 60 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe wie weitere Netzmittel, Weichmacher, Gleitmittel, wasserlösliche, filmbildende und adhesive Polymere, Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farbschutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil-Release-Additive, Korrosionsschutzadditive, Bakterizide, Konservierungsmittel und Sprühhilfsmittel, und

e) 0 bis 99,9 Gew.-% Wasser,

wobei die Summe der Komponenten a) bis e) 100 Gew.-% ergibt.

5 Bevorzugte Silicone sind aminogruppenhaltige Silicone, die vorzugsweise in microemulgierter Form vorliegen, alkoxylierte, insbesondere ethoxylierte Silicone, Polyalkylenoxid-Polysiloxane, Polyalkylenoxid-Aminopolydimethylsiloxane, Silicone mit quartären Ammoniumgruppen (Siliconquats) und Silicontenside. Geeignete Weichmacher oder Gleitmittel sind beispielsweise oxidierte Polyethylene oder paraffinhaltige Wachse und Öle. Geeignete wasserlösliche, filmbildende und adhesive Polymere sind beispielsweise (Co)polymere auf Basis von Acrylamid, N-Vinylpyrrolidon, Vinylformamid, N-Vinylimidazol, Vinylamin, N,N'-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylaten, N,N'-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamiden, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurealkylester und/oder Vinylsulfonat. Die vorstehend genannten basischen Monomeren können auch in quaternierter Form eingesetzt werden.

20 Falls die Textilvorbehandlungsformulierung auf das Textilgut gesprüht wird, kann die Formulierung zusätzlich ein Sprühhilfsmittel enthalten. In manchen Fällen kann es außerdem von Vorteil sein, der Formulierung Alkohole wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol oder Propylenglykol zuzusetzen. Weitere übliche Additive sind Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farbschutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil-Release-Additive, Korrosionsschutzadditive, Bakterizide und Konservierungsmittel in den hierfür üblichen Mengen.

25 Das Textilbehandlungsmittel kann auch beim Bügeln des Textilguts nach der Wäsche im allgemeinen durch Sprühen appliziert werden. Das Bügeln wird dadurch nicht nur erheblich erleichtert, die Textilien werden zusätzlich mit einem langanhaltenden Knitter- und Faltenschutz ausgestattet.

30 Der Einsatz der hochverzweigten Polymere kann auch beim Waschen der Textilien im Hauptwaschgang der Waschmaschine erfolgen.

Gegenstand der Erfindung ist eine feste Waschmittelformulierung, enthaltend

35 a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines hochverzweigten Polymeren, insbesondere mindestens eines hochverzweigten Polyurethans,

b) 0 bis 20 Gew.-% Silicone,

c) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder anionischen Tensids,

5 d) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Builder,

e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Cobuilder,

10 f) 0 bis 60 Gew.-% weiterer üblicher Inhaltsstoffe wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, kationische Tenside, Farübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, Bakterizide, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel,

15 wobei die Summe der Komponenten a) bis f) 100 Gew.-% ergibt.

Geeignete anionische Tenside sind insbesondere:

- (Fett)alkoholsulfate von (Fett)alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z.B. C₉- bis C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂- bis C₁₄-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₈-Alkoholsulfate, Laurylsulfat, Cetylulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat;
- sulfatierte alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate). Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, dass man zunächst einen C₈- bis C₂₂-, vorzugsweise einen C₁₀- bis C₁₈-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid;
- lineare C₈- bis C₂₀-Alkylbenzolsulfonate (LAS), vorzugsweise lineare C₉- bis C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate;
- Alkansulfonate wie C₈- bis C₂₄-, vorzugsweise C₁₀- bis C₁₈-Alkansulfonate;
- Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von C₈- bis C₂₄-Carbonsäuren.

Die genannten anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumionen wie Hydroxyethylammonium, Di(hydroxyethyl)ammonium und Tri(hydroxyethyl)ammonium.

Geeignete nichtionische Tenside sind insbesondere:

- alkoxylierte C₈- bis C₂₂-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Diese können mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid alkoxyliert sein. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines der vorstehend genannten Alkylenoxide addiert enthalten. Hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Die nichtionischen Tenside enthalten pro Mol Alkohol im allgemeinen 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise enthalten diese als Alkylenoxid Ethylenoxid. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des bei der Herstellung verwendeten Alkoxylierungskatalysators weisen die Alkoxylate eine breite oder enge Alkylenoxid-Homologenverteilung auf;
- 5 Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenolethoxylate mit C₆- bis C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 Alkylenoxideinheiten;
- Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette und im allgemeinen 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten;
- 10 N-Alkylglucamide, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurealkanolamidalkoxylate sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid.

Geeignete anorganische Builder sind insbesondere:

- kristalline oder amorphe Alumosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie insbesondere Zeolithe. Als Zeolithe geeignet sind insbesondere Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist;
- kristalline Silicate wie insbesondere Disilicate oder Schichtsilicate, z.B. $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ oder $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Die Silicate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, vorzugsweise als Na-, Li- oder Mg-Silicate;
- amorphe Silicate wie beispielsweise Natriummetasilicat oder amorphes Disilicat;
- 25 Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Bevorzugt sind Na-, Li- und Mg-Carbonat bzw. -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat;
- 30 Polyphosphate wie z.B. Pentanatriumtriphosphat.

Geeignete organische Cobuilder sind insbesondere niedermolekulare, oligomere oder polymere Carbonsäuren.

5 - Geeignete niedermolekulare Carbonsäuren sind beispielsweise Citronensäure, hydrophob modifizierte Citronensäure wie z. B. Agaricinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure, Imidodibernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure, Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren und Amino-10 polycarbonsäuren wie z.B. Nitrilotriessigsäure, β -Alanindiessigsäure, Ethyldiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Isoserindiessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure, Ethylendiamindibernsteinsäure und Methyl- und Ethylglycindiessigsäure;

15 - Geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren sind beispielsweise Homopolymere der Acrylsäure, Oligomaleinsäuren, Copolymere der Maleinsäure mit Acrylsäure, Methacrylsäure, C₂-C₂₂-Olefine wie z.B. Isobuten oder langkettige α -Olefine, Vinylalkylether mit C₁-C₈-Alkylgruppen, Vinylacetat, Vinylpropionat, (Meth)acrylester von C₁-C₈-Alkoholen und Styrol. Bevorzugt verwendet man die Homopolymeren der Acrylsäure sowie Copolymere von Acrylsäure mit Maleinsäure.20 Weiterhin eignen sich Polyasparaginsäuren als organische Cobuilder. Die oligomeren und polymeren Carbonsäuren werden in Säureform oder als Natriumsalz eingesetzt.

25 - Geeignete Bleichmittel sind beispielsweise Addukte von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze wie z. B. Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat und Natriumcarbonat-Perhydrat und Percarbonsäuren wie z. B. Phthalimidopercapronsäure.

30 - Als Bleichaktivatoren eignen sich beispielsweise N,N,N',N'-Tetraacetylethylenediamin (TAED), Natrium-p-nonanoyloxybenzolsulfonat und N-Methylmorpholiniumacetonitrilmethylsulfat.

35 - Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen, Oxidasen und Peroxidasen.

 - Geeignete Farübertragungsinhibitoren sind beispielsweise Homo- und Copolymere des 1-Vinylpyrrolidons, des 1-Vinylimidazols oder des

4-Vinylpyridin-N-oxids und mit Chloressigsäure umgesetzte Homo- und Copolymeren des 4-Vinylpyridins.

Eine erfindungsgemäße feste Waschmittelformulierung liegt üblicherweise pulver- oder 5 granulatförmig oder in Extrudat- oder Tablettenform vor.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine flüssige Waschmittelformulierung enthaltend

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines hochverzweigten Polymeren, insbesondere 10 mindestens eines hochverzweigten Polyurethans,
- b) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,
- c) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder anionischen Tensids,
- d) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Builder,
- e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Cobuilder,
- 20 f) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, kationische Tenside, Farübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, Bakterizide, nicht 25 wässrige Lösemittel, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine,
- g) 0 bis 99,85 Gew.-% Wasser,

wobei die Summe der Komponenten a) bis g) 100 Gew.-% ergibt.

30 Es können die oben genannten Silicone, nichtionischen und anionischen Tenside, Builder und Cobuilder eingesetzt werden.

Eine detaillierte Beschreibung der genannten Waschmittelinhaltsstoffe findet man z.B. in 35 WO 99/06524 oder WO 99/04313 und in Liquid Detergents, Editor: Kuo-Yann Lai, Surfactant Sci. Ser., Vol. 67, Marcel Decker, New York, 1997, S. 272-304.

Die Konzentration der hochverzweigten Polymere in der Waschflotte beträgt beispielsweise 10 bis 5000 ppm und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 50 bis 1000 ppm. Die mit den hochverzweigten Polymeren im Hauptwaschgang der Waschmaschine behandelten Textilien knittern nicht nur deutlich weniger als un behandelte Textilien. Sie sind auch leichter zu bügeln, weicher und glatter, dimensions- und formstabilier und sehen nach mehrmaligem Waschen aufgrund ihres Faser- und Farbschutzes weniger „gebraucht“ aus, weisen also weniger Fusseln und Knoten und eine geringere Farbschädigung bzw. -verblassung auf.

10 Der Einsatz der hochverzweigten Polymere kann im sogenannten Weich- oder Pflegespülgang nach dem Hauptwaschgang erfolgen. Die Konzentration der hochverzweigten Polymere in der Waschflotte beträgt beispielsweise 10 bis 5000 ppm und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 50 bis 1000 ppm. Für einen Weich- bzw. Pflegespüler typische Inhaltsstoffe können ggf. in der Spülflotte vorhanden sein. Auch die 15 auf diese Weise behandelten Textilien besitzen nach dem Trocknen auf der Leine oder bevorzugt im Wäschetrockner einen sehr guten Knitterschutz, der mit den bereits oben beschriebenen positiven Auswirkungen auf das Bügeln verbunden ist. Der Knitterschutz kann durch ein einmaliges kurzes Bügeln der Textilien nach dem Trocknen noch deutlich verstärkt werden. Die Behandlung im Weich- oder Pflegespülgang wirkt sich zusätzlich 20 günstig auf die Formstabilität der Textilien aus. Weiterhin wird die Bildung von Knoten und Fusseln gehemmt und werden Farbschädigungen unterdrückt.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Wäschepflegespülmittel, enthaltend

25 a) 0,05 bis 40 Gew.-% mindestens eines hochverzweigten Polymeren, insbesondere mindestens eines hochverzweigten Polyurethans,

b) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,

30 c) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines kationischen Tensids,

d) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside und

e) 0 bis 30 Gew.-% andere übliche Inhaltsstoffe wie Silicone, andere Gleitmittel, Benetzungsmittel, filmbildende Polymere, Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farbschutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil-Release-Additive, Korrosionsschutzadditive, Bakterizide und Konservierungsmittel, und

f) 0 bis 99,85 Gew.-% Wasser,

wobei die Summe der Komponenten a) bis f) 100 Gew.-% ergibt.

5

Bevorzugte kationische Tenside sind ausgewählt aus der Gruppe der quartären Diesterammoniumsalze, der quartären Tetraalkylammoniumsalze, der quartären Diamidoammoniumsalze, der Amidoaminester und Imidazoliumsalze. Diese sind vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-% in den Wäschepflegespülmitteln 10 enthalten. Beispiele sind quartäre Diesterammoniumsalze, die zwei C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyloxy(mono- bis pentamethylen)-Reste und zwei C₁- bis C₃-Alkyl- oder -Hydroxyalkylreste am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methylsulfat oder Sulfat tragen.

15

Quartäre Diesterammoniumsalze sind weiterhin insbesondere solche, die einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyloxytrimethylen-Rest, der am mittleren C-Atom der Trimethylen-Gruppierung einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyloxy-Rest trägt, und drei C₁- bis C₃-Alkyl- oder -Hydroxyalkylreste am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methylsulfat oder Sulfat tragen.

20

Quartäre Tetraalkylammoniumsalze sind insbesondere solche, die zwei C₁- bis C₆-Alkyl-Reste und zwei C₈- bis C₂₄-Alk(en)yl-Reste am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methylsulfat oder Sulfat tragen.

25

Quartäre Diamidoammoniumsalze sind insbesondere solche, die zwei C₈- bis C₂₄-Alk(en)ylcarbonylaminoethylen-Reste, einen Substituenten ausgewählt aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl und Polyoxyethylen mit bis zu 5 Oxyethylen-Einheiten und als vierten Rest eine Methylgruppe am quartären N-Atom aufweisen und als Gegenion beispielsweise Chlorid, Bromid, Methylsulfat oder Sulfat tragen.

30

Amidoaminoester sind insbesondere tertiäre Amine, die als Substituenten am N-Atom einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonylamino(mono- bis trimethylen)-Rest, einen C₁₁- bis C₂₂-Alk(en)ylcarbonyloxy(mono- bis trimethylen)-Rest und eine Methylgruppe tragen.

35

Imidazoliniumsalze sind insbesondere solche, die in der 2-Position des Heterocyclus einen C₁₄- bis C₁₈-Alk(en)ylrest, am neutralen N-Atom einen C₁₄- bis C₁₈-Alk(en)ylcarbonyl(oxy oder amino)ethylen-Rest und am die positive Ladung tragenden N-Atom Wasserstoff,

Methyl oder Ethyl tragen, Gegenionen sind hierbei beispielsweise Chlorid, Bromid, Methylsulfat oder Sulfat.

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele naher erläutert.

5

Beispiele

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%, sofern sich aus dem 10 Zusammenhang nichts anderes ergibt.

Folgende Ausrüstungsmittel wurden verwendet:

Ausrüstungsmittel A

15

1 gew.-%ige alkalische Lösung des hochverzweigten Polyurethans A, das wie folgt hergestellt wurde:

20

168 g Hexamethylendiisocyanat (HDI), gelöst in 386 g Dimethylacetamid (DMAc), wurden unter Stickstoffbedeckung bei Raumtemperatur vorgelegt. Anschließend wurde unter intensivem Rühren innerhalb von 1 min 134 g Dimethylolpropionsäure, gelöst in 313 g DMAc, zugegeben. Nach Zudosierung von 0,2 g Dibutylzinndilaurat wurde die Reaktionsmischung auf 70°C erwärmt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 1,5 Gew.-% wies das Reaktionsprodukt eine mittlere Funktionalität bezüglich NCO von 1, bezüglich COOH von 3 und bezüglich OH von 1 auf.

25

Diesem Polyadditionsprodukt wurden nun 22 g Trimethylolpropan (TMP), gelöst in 50 g DMAc, zugesetzt und 3 h bei 70°C nachgerührt. Während dieser Zeit sank der NCO-Gehalt der Mischung auf 0 %. Das Produkt wurde anschließend am 30 Rotationsverdampfer bei 80°C im Vakuum von Lösungsmittel befreit.

Das feste Endprodukt wies folgende Parameter auf:

Mittlere Funktionalität bezüglich OH ca. 5 und bezüglich COOH ca. 9

35

Mittlere Molmasse: 6018 g/mol

Ausrüstungsmittel B

1 gew.-%ige alkalische Lösung des hochverzweigten Polyurethans B, das wie folgt hergestellt wurde:

5

336 g Hexamethylendiisocyanat (HDI), gelöst in 336 g Dimethylacetamid (DMAc), wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurde unter intensivem Rühren innerhalb von 20 min 105 g Diethanolamin zugegeben und 30 min bei 0°C nachgerührt. Anschließend wurden 134 g Dimethylolpropionsäure, gelöst in 239 g DMAc, zugegeben. Nach Zudosierung von 0,5 g Dibutylzinndilaurat wurde die Reaktionsmischung auf 60°C erwärmt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 1,2 Gew.-% wurde ein Überschuß an Methanol zur Umsetzung noch vorhandener NCO-Gruppen zugegeben. Das Produkt wurde anschließend am Rotationsverdampfer bei 80°C im Vakuum von Lösungsmittel befreit.

10

15

Das Reaktionsprodukt wies folgende Parameter auf:

Mittlere Funktionalität bezüglich COOH ca. 3 und bezüglich OH ca. 4

Mittlere Molmasse: 1757 g/mol

20

Ausrüstungsmittel C

1 gew.-%ige alkalische Lösung des hochverzweigten Polyurethans C, das wie folgt hergestellt wurde:

25

222 g Isophorondiisocyanat (IPDI) wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt. Anschließend wurde innerhalb 1 min eine Mischung aus 67 g TMP und 67 g Dimethylolpropionsäure, gelöst in 356 g DMAc, unter intensivem Rühren zugegeben. Nach Zudosierung von 0,4 g Dibutylzinndilaurat wurde die Reaktionsmischung auf 60°C erwärmt, bei dieser Temperatur gerührt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 1,0 Gew.-% wies das Reaktionsprodukt eine mittlere Funktionalität bezüglich NCO von 1, bezüglich COOH von 3 und bezüglich OH von 4 auf.

30

35 Diesem Polyadditionsprodukt wurden nun 32 g Polytetrahydrofuran mit einer mittleren Molmasse von 250 g/mol zugesetzt und es wurde 3 h bei 60°C nachgerührt. Während

dieser Zeit sank der NCO-Gehalt der Mischung auf 0 %. Das Produkt wurde anschließend am Rotationsverdampfer bei 80°C im Vakuum von Lösungsmittel befreit.

Das feste Endprodukt wies folgende Parameter auf:

5

Mittlere Funktionalität bezüglich OH ca. 20 und bezüglich COOH ca. 15

Mittleres Molekulargewicht: 22610 g/mol

10 **Ausrüstungsmittel D**

1 gew.-%ige alkalische Lösung des hochverzweigten Polyurethans D, das wie folgt hergestellt wurde:

15 168 g Hexamethylendiisocyanat (HDI), gelöst in 168 g Dimethylacetamid (DMAc), wurden unter Stickstoffbedeckung vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Anschließend wurde unter intensivem Rühren innerhalb von 20 min 52,5 g Diethanolamin, gelöst in 52,5 g DMAc, zugegeben und 30 min bei 0°C nachgerührt. Anschließend wurden 59,9 g N-Methyldiethanolamin, gelöst in 59,5 g DMAc, zugegeben. Nach Zudosierung von 0,2 g 20 Dibutylzinnndilaurat wurde die Reaktionsmischung auf 40°C erwärmt und die Abnahme des NCO-Gehaltes titrimetrisch verfolgt. Bei Erreichen eines NCO-Gehaltes von 1,2 Gew.-% wurde ein Überschuß an Methanol zur Umsetzung noch vorhandener NCO-Gruppen zugegeben. Das Produkt wurde anschließend am Rotationsverdampfer bei 80°C im Vakuum von Lösungsmittel befreit.

25

Das Reaktionsprodukt wies folgende Parameter auf:

Mittlere Funktionalität bezüglich NR₂ ca. 3 und bezüglich OH ca. 4

Mittlere Molmasse: 1782 g/mol.

30

Ausrüstung von Gewebeproben

35 Flächengebilde aus Baumwolle (BW) der in Tabelle 1 jeweils angegebenen Größe mit einem Flächengewicht von 160 g/m² wurden mit den Ausrüstungsmitteln A, B, C und D beidseitig besprührt, so daß die Auftragsmenge 2 %, bezogen auf das jeweilige Gewicht des trockenen Textilguts, betrug und dann in leicht feuchtem Zustand heiß gebügelt.

Die so behandelten Gewebeproben wurden zum Vergleich mit unbehandelten Gewebeproben gleicher Größe und in Gegenwart von Ballastgewebe mit einem Flüssigwaschmittel bei 40°C in einer automatischen Haushaltswaschmaschine (Beladung zwischen 1,5 und 3,0 kg) gewaschen und anschließend im Trommeltrockner getrocknet. Zur Anwendung kam ein Standardwasch- bzw. Standardtrocknungsprogramm (Programm Buntwäsche 40°C bzw. Programm Schranktrocken). Nach dem Trocknen erfolgte eine visuelle Benotung der flächigen Gewebeproben in Anlehnung an die AATCC Testmethode 124, wobei die Note 1 bedeutet, daß das Gewebe sehr knittrig ist und viele Falten aufweist, während die Note 5 für knitter- und faltenfreies Gewebe vergeben wurde. Die mit den Ausrüstungsmitteln A, B und C vorbehandelten Gewebeproben erhielten Noten zwischen 2,5 und 3,5. Im Gegensatz dazu erhielten die unbehandelten Gewebeproben jeweils Note 1.

15 Tabelle 1:

	BW (40 cm x 40 cm) Beladung 1,5 kg	BW (40 cm x 40 cm) Beladung 3,0 kg	BW (40 cm x 80 cm) Beladung 1,5 kg
unbehandelt	1	1	1
A	3,5	3	3
B	3	2,5	3
C	2,5	2,5	2,5
D	3	2,5	3

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien durch Behandeln der Textilien mit einem Ausrüstungsmittel und Trocknen der behandelten Textilien, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausrüstungsmittel eines oder mehrere hochverzweigte Polymere in gelöster oder dispergierter Form enthält.
10
2. Verfahren nach Ansprache 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hochverzweigten Polymere hochverzweigte Polyurethane sind.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die hochverzweigten Polymere eine oder mehrere funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus -COOH, -COOR, -CONHR, -CONH₂, -OH, -SH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺, -SO₃H, -SO₃R, -NHCOOR, -NHCONH₂, -NHCONHR und deren Salzen, aufweisen.
20
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -COOH, CONH₂, -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺, -SO₃H und deren Salzen.
25
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -COOH, -OH, -SO₃H und deren Salzen.
30
6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die funktionellen Gruppen ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus -NH₂, -NHR, -NR₂, -NR₃⁺ und deren Salzen.
35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die hochverzweigten Polymere im Mittel mindestens 4 funktionelle Gruppen aufweisen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die hochverzweigten Polymere im Mittel 4 bis 100 funktionelle Gruppen aufweisen.

5 9. Verwendung von hochverzweigten Polymeren, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert sind, in Textilbehandlungsmitteln, in festen und flüssigen Waschmittelformulierungen und Wäschepflegespülmitteln.

10 10. Verwendung von Ausrüstungsmitteln, enthaltend hochverzweigte Polymere, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert sind, bei der Herstellung der Textilien, bei der Textilbehandlung, im Textilwäsche-Hauptwaschgang, im Textilwäsche-Weichspülgang, und beim Bügeln.

15 11. Ausrüstungsmittel zur Antiknitterausrüstung von cellulosehaltigen Textilien, enthaltend hochverzweigte Polymere, wie sie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert sind.

12. Textilbehandlungsmittel, enthaltend

20 a) 0,1 - 40 Gew.-% mindestens eines hochverzweigten Polymeren, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert ist,

b) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,

25 c) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer kationischer und/oder nichtionischer Tenside,

30 d) 0 bis 60 Gew.-% weitere Inhaltsstoffe wie weitere Netzmittel, Weichmacher, Gleitmittel, wasserlösliche, filmbildende und adhesive Polymere, Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farbschutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil-Release-Additive, Korrosionsschutzadditive, Bakterizide, Konservierungsmittel und Sprühhilfsmittel, und

35 e) 0 bis 99,9 Gew.-% Wasser,

wobei die Summe der Komponenten a) bis e) 100 Gew.-% ergibt.

13. Feste Waschmittelformulierung enthaltend

- a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines hochverzweigten Polymeren, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert ist,
- 5 b) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,
- c) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder anionischen Tensids,
- 10 d) 0 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Builder,
- e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Cobuilder,
- 15 f) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Stellmittel, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, kationische Tenside, Bleichkatalysatoren, Farübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, Bakterizide, Auflösungsverbesserer und/oder Sprengmittel,

20 wobei die Summe der Komponenten a) bis f) 100 Gew.-% ergibt.

14. Flüssige Waschmittelformulierung enthaltend

- 25 a) 0,05 bis 20 Gew.-% mindestens eines hochverzweigten Polymeren, wie es in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert ist,
- b) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,
- 30 c) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines nichtionischen und/oder anionischen Tensids,
- d) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer anorganischer Builder,
- 35 e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer organischer Cobuilder,

- f) 0 bis 60 Gew.-% anderer üblicher Inhaltsstoffe wie Soda, Enzyme, Parfum, Komplexbildner, Korrosionsinhibitoren, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, kationische Tenside, Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polyester, Farbstoffe, Bakterizide, nicht wässrige Lösemittel, Löslichkeitsvermittler, Hydrotrope, Verdicker und/oder Alkanolamine,
- g) 0 bis 99,85 Gew.-% Wasser,

10 wobei die Summe der Komponenten a) bis g) 100 Gew.-% ergibt.

15. Wäschepflegespülmittel, enthaltend

- a) 0,05 bis 40 Gew.-% mindestens eines hochverzweigten Polymeren, insbesondere mindestens eines hochverzweigten Polyurethans,
- b) 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer Silicone,
- c) 0,1 bis 40 Gew.-% mindestens eines kationischen Tensids,
- d) 0 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer nichtionischer Tenside,
- e) 0 bis 30 Gew.-% andere übliche Inhaltsstoffe wie Silicone, andere Gleitmittel, Benetzungsmittel, filmbildende Polymere, Duft- und Farbstoffe, Stabilisatoren, Faser- und Farbschutzadditive, Viskositätsmodifizierer, Soil-Release-Additive, Korrosionsschutzadditive, Bakterizide und Konservierungsmittel, und
- f) 0 bis 99,85 Gew.-% Wasser,

wobei die Summe der Komponenten a) bis f) 100 Gew.-% ergibt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

I	Application No
PCT/EP 01/12938	

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	D06M15/564	C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D06M C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)
--

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
--

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 55953 A (HUBESCH BRUNO ALBERT JEAN ; VERMOTE CHRISTIAN LEO MARIE (BE); ALTMA) 4 November 1999 (1999-11-04) cited in the application page 9, line 1 - line 16 ----	1,9-11
X	US 3 905 929 A (NOLL KLAUS) 16 September 1975 (1975-09-16) column 9, line 4 - line 9 claims 1-9 ----	1-5,7-12
A		13-15
P,X	WO 01 25385 A (DUBINI MARIO ; KVITA PETR (CH); CIBA SC HOLDING AG (CH); CHROBACZEK) 12 April 2001 (2001-04-12) claim 1 ----	1,3-11
		-/-

<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.
-------------------------------------	--

<input checked="" type="checkbox"/>	Patent family members are listed in annex.
-------------------------------------	--

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

14 March 2002	22/03/2002
---------------	------------

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer
--	--------------------

Richards, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir Application No
PCT/EP 01/12938

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 433 017 A (GOTO SUMIO ET AL) 21 February 1984 (1984-02-21) column 5, line 23 - line 27 claim 1 ---	1-15
A	DE 197 44 614 A (BASF AG) 15 April 1999 (1999-04-15) claims 1-10 ---	1-15
A	GB 2 039 790 A (TORAY INDUSTRIES) 20 August 1980 (1980-08-20) example 11 ---	1-15
A	DE 199 04 444 A (BASF AG) 10 August 2000 (2000-08-10) cited in the application claim 11 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In Application No
PCT/EP 01/12938

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9955953	A	04-11-1999	AU EP WO	3762399 A 1075562 A1 9955953 A1	16-11-1999 14-02-2001 04-11-1999
US 3905929	A	16-09-1975	DE AT AT AU BE CA CH DD ES FR GB IT JP JP JP LU NL	2314512 A1 334633 B 235674 A 6686074 A 812618 A1 1037192 A1 606178 A5 115144 A5 424519 A1 2222404 A1 1412576 A 1005868 B 1125728 C 50002794 A 57016127 B 69682 A1 7403767 A	17-10-1974 25-01-1976 15-05-1976 25-09-1975 23-09-1974 22-08-1978 31-10-1978 12-09-1975 01-06-1976 18-10-1974 05-11-1975 30-09-1976 30-11-1982 13-01-1975 03-04-1982 17-10-1974 25-09-1974
WO 0125385	A	12-04-2001	AU WO	7522900 A 0125385 A1	10-05-2001 12-04-2001
US 4433017	A	21-02-1984	JP JP JP JP JP JP DE	1502116 C 58049770 A 63051474 B 1458184 C 58063716 A 63006083 B 3234590 A1	28-06-1989 24-03-1983 14-10-1988 09-09-1988 15-04-1983 08-02-1988 07-04-1983
DE 19744614	A	15-04-1999	DE	19744614 A1	15-04-1999
GB 2039790	A	20-08-1980	JP JP JP DE IT	1443219 C 55080583 A 60047954 B 2948892 A1 1125903 B	08-06-1988 17-06-1980 24-10-1985 26-06-1980 14-05-1986
DE 19904444	A	10-08-2000	DE CN EP JP	19904444 A1 1264716 A 1026185 A1 2000313732 A	10-08-2000 30-08-2000 09-08-2000 14-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int'l	Zeichen
PCT/EP 01/12938	

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 7	D06M15/564	C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 D06M C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen
--

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN
--

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 55953 A (HUBESCH BRUNO ALBERT JEAN ; VERMOTE CHRISTIAN LEO MARIE (BE); ALTMA) 4. November 1999 (1999-11-04) in der Anmeldung erwähnt Seite 9, Zeile 1 - Zeile 16	1,9-11
X	US 3 905 929 A (NOLL KLAUS) 16. September 1975 (1975-09-16)	1-5,7-12
A	Spalte 9, Zeile 4 - Zeile 9 Ansprüche 1-9	13-15
P, X	WO 01 25385 A (DUBINI MARIO ; KVITA PETR (CH); CIBA SC HOLDING AG (CH); CHROBACZEK) 12. April 2001 (2001-04-12) Anspruch 1	1,3-11
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
---	---

14. März 2002	22/03/2002
---------------	------------

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter
---	-------------------------------

Richards, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen

PCI/EP 01/12938

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
A	US 4 433 017 A (GOTO SUMIO ET AL) 21. Februar 1984 (1984-02-21) Spalte 5, Zeile 23 - Zeile 27 Anspruch 1 ---	1-15
A	DE 197 44 614 A (BASF AG) 15. April 1999 (1999-04-15) Ansprüche 1-10 ---	1-15
A	GB 2 039 790 A (TORAY INDUSTRIES) 20. August 1980 (1980-08-20) Beispiel 11 ---	1-15
A	DE 199 04 444 A (BASF AG) 10. August 2000 (2000-08-10) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 11 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte
is Aktenzeichen
PCT/EP 01/12938

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9955953	A	04-11-1999	AU EP WO	3762399 A 1075562 A1 9955953 A1	16-11-1999 14-02-2001 04-11-1999
US 3905929	A	16-09-1975	DE AT AT AU BE CA CH DD ES FR GB IT JP JP JP LU NL	2314512 A1 334633 B 235674 A 6686074 A 812618 A1 1037192 A1 606178 A5 115144 A5 424519 A1 2222404 A1 1412576 A 1005868 B 1125728 C 50002794 A 57016127 B 69682 A1 7403767 A	17-10-1974 25-01-1976 15-05-1976 25-09-1975 23-09-1974 22-08-1978 31-10-1978 12-09-1975 01-06-1976 18-10-1974 05-11-1975 30-09-1976 30-11-1982 13-01-1975 03-04-1982 17-10-1974 25-09-1974
WO 0125385	A	12-04-2001	AU WO	7522900 A 0125385 A1	10-05-2001 12-04-2001
US 4433017	A	21-02-1984	JP JP JP JP JP JP JP DE	1502116 C 58049770 A 63051474 B 1458184 C 58063716 A 63006083 B 3234590 A1	28-06-1989 24-03-1983 14-10-1988 09-09-1988 15-04-1983 08-02-1988 07-04-1983
DE 19744614	A	15-04-1999	DE	19744614 A1	15-04-1999
GB 2039790	A	20-08-1980	JP JP JP DE IT	1443219 C 55080583 A 60047954 B 2948892 A1 1125903 B	08-06-1988 17-06-1980 24-10-1985 26-06-1980 14-05-1986
DE 19904444	A	10-08-2000	DE CN EP JP	19904444 A1 1264716 A 1026185 A1 2000313732 A	10-08-2000 30-08-2000 09-08-2000 14-11-2000